

明細書

メッキ樹脂成形体

技術分野

本発明は、メッキ強度が高いメッキ樹脂成形体、及びその製造方法に関する。

背景技術

自動車を軽量化する目的から、自動車部品としてABS樹脂やポリアミド樹脂等の樹脂成形体が使用されており、この樹脂成形体に高級感や美感を付与するため、銅、ニッケル等のメッキが施されている。

従来、ABS樹脂等の成形体にメッキを施す場合、樹脂成形体とメッキ層との密着強度を高めるため、脱脂工程の後に樹脂成形体を粗面化するエッチング工程が必須である。例えば、ABS樹脂成形体やポリプロピレン成形体をメッキする場合、脱脂処理の後に、クロム酸浴（三酸化クロム及び硫酸の混液）を用い、65～70℃、10～15分でエッチング処理する必要がある、廃水には有毒な6価のクロム酸イオンが含まれる。このため、6価のクロム酸イオンを3価のイオンに還元した後に中和沈殿させる処理が必須となる。

このように現場での作業時の安全性や廃水による環境への影響を考慮すると、クロム浴を使用したエッチング処理をしないことが望ましいが、その場合には、ABS樹脂等から得られる成形体へのメッキ層の密着強度を高めることができないという問題がある。

特開2003-82138号公報、特開2003-166067号公報の発明は、このような従来技術の問題を解決し、クロム浴を使用したエッチング処理を不要としたにも拘わらず、高い密着強度を有する金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体を得られたものである。

特開2003-82138号公報、特開2003-166067号公報では、ポリアミドとABS樹脂等のスチレン系樹脂とからなる樹脂成形体、又はポリブ

ロピレンからなる樹脂成形体の表面が金属メッキされたメッキ樹脂成形体が開示されている。

発明の開示

本発明は、ポリアミドとスチレン系樹脂以外の熱可塑性樹脂との組み合わせからなる樹脂成形体に対して適用した場合においても、樹脂成形体とメッキ層の密着強度が高く、外観も美しいメッキ樹脂成形体を提供することを一つの課題とする。

また本発明は、クロム酸等によるエッチング処理を不要とすることができる、前記のメッキ樹脂成形体の製造方法を提供することを他の課題とする。

本発明者らは、特開2003-82138号公報、特開2003-166067号公報に開示された発明について更に研究を重ねる過程において、熱可塑性樹脂成形体の表面に強固な金属メッキが形成されるメカニズム、即ち、熱可塑性樹脂成形体に含まれる樹脂の吸水率が強固な金属メッキの形成に関与していることを突き止め、この新たに見出したメカニズムに基づいて研究した結果、熱可塑性樹脂の新たな組み合わせを見出し、より広い技術分野への適用ができるようにしたものである。

本発明は、課題の解決手段として、(A) 23℃水中下、24hr後の吸水率(I SO 62)が0.6%以上であるマトリックス樹脂10～90質量%と、(B) 23℃水中下、24hr後の吸水率(I SO 62)が0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂90～10質量%を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、熱可塑性樹脂成形体が重金属を含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体を提供する。

本発明は、他の課題の解決手段として、上記のメッキ樹脂成形体の製造方法であり、熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキしてメッキ樹脂成形体を製造する方法であり、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程を含み、重金属を含む酸によるエッチン

グ工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造方法を提供する。

本発明のメッキ樹脂成形体は、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高く、外観も美しい。本発明の製造方法は、従来のメッキ法と比べると、クロム酸、過マンガン酸カリウム等の重金属を含む酸処理をせず、かつ緩和な条件の処理により、前記したメッキ樹脂成形体が得られる点で優れている。

発明の詳細な説明

以下、本発明のメッキ樹脂成形体の製造方法を説明し、合わせてメッキ樹脂成形体についても説明する。本発明のメッキ樹脂成形体の製造方法は、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程（以下「酸等による接触処理工程」と称する。）を含み、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないものであれば特に制限されるものではなく、下記処理工程の一部削除、及び公知の他のメッキ工程の追加ができる。

〔熱可塑性樹脂成形体の作製〕

熱可塑性樹脂成形体は、（Ａ）、（Ｂ）成分、更に必要に応じて含有される他の成分を含む組成物を成形してなるものである。

（Ａ）成分のマトリックス樹脂は、吸水率が０．６％以上のものであり、０．６～１１％のものが好ましく、０．６～５％のものがより好ましく、０．６～２．５％のものが更に好ましい。

（Ａ）成分のマトリックス樹脂としては、上記飽和吸水率を満たすポリアミド系樹脂、アクリル酸塩系樹脂、セルロース系樹脂、ビニールアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂等が好ましく、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂がより好ましく、ポリアミド系樹脂がもっとも好ましい。

ポリアミド系樹脂は、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体である。例えば、ナイロン６６、ポリヘキサメチレンセバミド（ナイロン６・１０）、ポリヘキサメチレンドデカナミド（ナイロン６・１２）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン１２１２）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD６）、ポリテトラメチレンアジパミド

(ナイロン46) 及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン6/66、6T成分が50モル%以下であるナイロン66/6T (6T：ポリヘキサメチレンテレフタリド)、6I成分が50モル%以下であるナイロン66/6I (6I：ポリヘキサメチレンイソフタリド)、ナイロン6T/6I/66、ナイロン6T/6I/610等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド (ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ナイロン6I)、ポリ(2-メチルペンタメチレン) テレフタルアミド (ナイロンM5T)、ポリ(2-メチルペンタメチレン) イソフタルアミド (ナイロンM5I)、ナイロン6T/6I、ナイロン6T/M5T等の共重合体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等を挙げることができる。

更に、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン6、ポリ- ω -ウンデカナミド (ナイロン11)、ポリ- ω -ドデカナミド (ナイロン12) 等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン6T/6、ナイロン6T/11、ナイロン6T/12、ナイロン6T/6I/12、ナイロン6T/6I/610/12等及びこれらの混合物を挙げることができる。

ポリアミド系樹脂としては、上記の中でもPA (ナイロン) 6、PA (ナイロン) 66、PA (ナイロン) 6/66が好ましい。

(B) 成分は、スチレン系樹脂を除く、吸水率が0.6%未満のものであり、0.4%以下のものが更に好ましい。スチレン系樹脂とは、スチレン及び α 置換、核置換スチレン等のスチレン誘導体由来する構成単位を10質量%以上含むポリマーを意味する。

(B) 成分としては、上記飽和吸水率を満たすオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE)、ポリフェニレンスルホン樹脂 (PPS)、ポリスルホン樹脂、アクリル系樹脂 (但し、アクリル酸塩系樹脂を除く)、又はこれらのアロイが好ましい。

オレフィン系樹脂は、炭素数 2～8 のモノオレフィンを主たる単量体成分とする重合体であり、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン-1、これらの変性物等から選ばれる 1 種以上を挙げることができ、これらの中でもポリプロピレン、酸変性ポリプロピレンが好ましい。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルの具体例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-ブromo-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-ブromo-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジブromo-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。これらのうち特に好ましくは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が用いられる。

(A) 成分及び (B) 成分は、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法又はこれらを組み合わせた公知の重合法を適用して製造したものを用いることができる。

組成物中の (A) 成分と (B) 成分の含有割合は、(A) 成分が 10～90 質量%、好ましくは 20～80 質量%、より好ましくは 30～70 質量%であり、

(B) 成分はそれぞれの残部割合（合計で100質量%）である。

(C) 成分の水可溶性物質は、水100gへの溶解度（25℃）が300g以下のものであり、好ましくは溶解度が100g以下のもの、より好ましくは10g以下のものである。熱可塑性樹脂成形体中に（C）成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

(C) 成分としては、上記溶解度を満たす、デンプン、デキストリン、プルラン、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース又はこれらの塩等の多糖類；プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコール；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アクリル酸-無水マレイン酸コポリマー、無水マレイン酸-ジイソブチレンコポリマー、無水マレイン酸-酢酸ビニルコポリマー、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物及びこれらの塩等を挙げることができる。これらの中でも、ペンタエリスリトール（溶解度7.2g/100g）、ジペンタエリスリトール（溶解度0.1g以下/100g）が好ましい。

組成物中の（C）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.01～50質量部が好ましく、0.01～30質量部がより好ましく、0.01～15質量部が更に好ましい。

(D) 成分は、界面活性剤及び／又は凝固剤である。界面活性剤は、（A）成分及び（B）成分の製造時に乳化重合を適用した場合に用いる界面活性剤（乳化剤）が樹脂中に残存しているものでもよいし、塊状重合等の乳化剤を使用しない製造法を適用した場合には、別途（A）及び（B）成分中に添加したものでもよい。熱可塑性樹脂成形体中に（D）成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

界面活性剤、凝固剤は、樹脂の乳化重合で使用するもののほか、乳化重合で使

用するもの以外のものでもよく、界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α -オレフィン硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤；モノもしくはジアルキルアミン又はそのポリオキシエチレン付加物、モノ又はジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤；アルキルグルコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、蔗糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンブロックコポリマー、脂肪酸モノグリセリド、アミノオキシド等のノニオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤を挙げることができる。

組成物中の（D）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.01～2質量部が更に好ましい。

（E）成分のリン系化合物としては、下記のものから選ばれる1種又は2種以上用いることができる。熱可塑性樹脂成形体中に（E）成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（*o*-又は*p*-フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、*o*-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、トリス（2,6-ジメチルフェニル）ホスフェート、テトラフェニル-*m*-フェニレンジホスフェート、テトラフェニル-*p*-フェニレンジホスフェート、フェニルレゾルシン・ポリホス

フェート、ビスフェノールA-ビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールA・ポリフェニルホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェート等の縮合系リン酸エステル。

ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、エチルピロカテコールホスフェート等の正リン酸エステル等の脂肪酸・芳香族リン酸エステル。

ポリリン酸メラミン、トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸等のアルカリ金属塩、フィチン酸等のリン酸系化合物又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩等。

更に、上記以外のリン系化合物として、公知の樹脂用の難燃剤及び酸化防止剤として使用されているリン系化合物を用いることができる。

組成物中の（E）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましく、0.1～10質量部が更に好ましい。

組成物中には、本発明の課題を解決できる範囲内で、（A）及び（B）成分、（C）～（E）成分に加えて、熱可塑性樹脂に配合する公知の添加剤、例えば（A）及び（B）成分の相溶化剤、（A）成分と（B）成分の共重合体、を含有させることができる。

熱可塑性樹脂成形体は、（A）～（E）成分等を含む組成物を用い、射出成形、押出成形等の公知の方法により、用途に適した所望形状に成形して得ることができる。

〔脱脂処理〕

熱可塑性樹脂成形体に対して脱脂処理する。脱脂処理は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ又は硫酸、炭酸等の酸を含有する界面活性剤水溶液により行う。本発明では、この脱脂処理後に他の工程に移行することができ、メッキ層の密着強度を高めるための粗面化処理となるクロム酸、過マンガン酸カリ

ウム等の重金属（本発明ではクロム、マンガン等）を含む酸によるエッチングエッチング工程は不要である。

〔酸等による接触処理工程〕

次に、脱脂処理後の熱可塑性樹脂成形体に対して酸等による接触処理をする。この工程で用いる重金属を含まない酸又は塩基は、低濃度のものが好ましく、好ましくは4.0規定未満であり、より好ましくは3.5規定以下であり、更に好ましくは3.0規定以下である。

この工程の処理は、例えば、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基中に浸漬する方法を適用でき、液温度10～80℃の重金属を含まない酸又は塩基中に20～0.5分間浸漬する方法を適用できる。

重金属を含まない酸は、塩酸、リン酸、硫酸のほか、酢酸、クエン酸、ギ酸等の有機酸から選ばれるもの等を用いることができる。重金属を含まない塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれるもの等を用いることができる。

〔他の工程〕

酸等による接触処理工程の後、例えば、水洗工程、触媒付与液で処理する工程、水洗工程、活性化液で処理する工程（活性化工程）及び水洗工程を行うことができる。なお、触媒付与液で処理する工程と活性化液で処理する工程は、同時に行うことができる。

触媒付与液による処理は、例えば、塩化錫（ $20 \sim 40 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $10 \sim 20 \text{ mg l}^{-1}$ ）中、室温で1～5分程度浸漬する。活性化液による処理は、塩化パラジウム（ $0.1 \sim 0.3 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $3 \sim 5 \text{ mg l}^{-1}$ ）中、室温で1～2分浸漬する。

その後、必要に応じて1回又は2回以上の無電解メッキ工程を行う。メッキ浴は、ニッケル、銅、コバルト、ニッケル-コバルト合金、金等と、ホルマリン、次亜リン酸塩等の還元剤を含むものを用いることができる。メッキ浴のpHや温度は、使用するメッキ浴の種類に応じて選択する。

無電解メッキ後に更にメッキ処理をする場合、酸又はアルカリによる活性化処理の後、銅等による電気メッキ工程を付加することもできる。

本発明の製造方法を適用することにより、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高いものを得ることができ、JIS H8630による密着強度が、好ましくは最高値が10kPa以上、より好ましくは最高値が50kPa以上、更に好ましくは最高値が100kPa以上、特に好ましくは最高値が150kPa以上のものを得ることができる。

本発明のメッキ樹脂成形体において、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高くなることのメカニズムの一つは、本願出願時では以下のとおりであると推定される。

メッキ処理前の熱可塑性樹脂成形体は、(A)成分が海、(B)成分が島である「海島構造」を形成している。(C)成分が含有されるときは、(B)成分が凝集され、より大きなドメインが形成された海島構造となる。一方、(C)成分が含有されないときは、(B)成分が微分散した海島構造となる。

このような「海島構造」の熱可塑性樹脂成形体に対して、酸等による接触処理をした際、成形体表層の(A)成分のマトリックス樹脂相が膨潤して膨潤層が形成される。そして、この膨潤層に触媒成分が浸透して行き、この触媒成分を核として、メッキ金属が核に付着・成長して、ネットワーク状の立体構造を形成する。このようにして膨潤層内部からメッキが成長して行く結果、成形体表面に高い密着強度を有する金属メッキ層が形成されるものと考えられる。この過程において、

(B)成分の樹脂相は膨潤層を保持するように作用するものと考えられ、(B)成分を含まず、(A)成分のみを含む成形体では、高い密着強度の金属メッキ層は形成されない。

従来、メッキ層の密着強度を高めるためには、高濃度の酸又は塩基を用いたエッチング処理により、樹脂成形体の表面を粗くすることが望ましいとされていたものであるが、本発明では、低濃度の酸又は塩基による接触処理工程を付加することにより、粗面化処理をすることなく、金属メッキ層の密着強度を高めることができるものであり、作業時の安全性も高められ、廃液処理も容易になるという

効果も合わせて得ることができる。

本発明の製造方法を適用して得られるメッキ樹脂成形体は、各種用途に適用することができるが、特にバンパー、エンブレム、ホイールキャップ、内装部品、外装部品等の自動車部品用途として適している。

実施例

(1) メッキ層の密着性試験

以下の実施例及び比較例で得られたメッキ樹脂成形体を用い、JIS H 8630 附属書 6 に記載された密着試験方法により、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度 (kPa ; 最高値) を測定した。

(2) 熱可塑性樹脂成形体

表 1 に示す成分からなる各組成物を射出成形 (シリンダー温度 240℃、金型温度 60℃) して得た、100×50×3mm の試験片を用いた。各成分の詳細は下記のとおりである。

(A) 成分

A-1 : ポリアミド 6, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 6 1013B, 吸水率 1.8%

A-2 : ポリアミド 66, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 66 2020B, 吸水率 1.3%

A-3 : 6-66 共重合ポリアミド 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 5013B, 吸水率 2.0%

A-4 (比較成分) : ポリアミド 12, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 12 3024U, 吸水率 0.25%

(B) 成分

B-1 : ポリフェニレンエーテル樹脂, 固有粘度が 0.40 (30℃、クロロホルム中) であるポリ (2, 6-ジメチルー 1, 4-フェニレン) エーテル, 吸水率 0.07%

B-2 : ポリプロピレン樹脂, サンアロマー社製 PMB60A, 吸水率 0.01% 以下

B-3 : オレフィンコーポリマー, 三井化学株式会社製 MH7010, 吸水率
0.05%

B-4 : ポリエステル樹脂, 三菱レーヨン ダイヤナイト MA-521H, 吸水率
0.16%

(C) 成分

C-1 : ジペンタエリスリトール (広栄化学工業社製)

(D) 成分

D-1 : α オレインスルホン酸塩 (リポランPB-800 : ライオン (株)
製)

(E) 成分

E-1 : トリフェニルホスフェート (大八化学工業株式会社製)

実施例 1 ~ 1.1

表 1 に示す成分からなる熱可塑性樹脂成形体を用い、以下の工程により、メッキ樹脂成形を得た。メッキ層の密着性を表 1 に示す。

(i) 脱脂工程 : 試験片を、エースクリンA-220 (奥野製薬工業 (株) 製)
50 g/L 水溶液 (液温 40°C) に 20 分浸漬した。

(ii) 酸による接触処理工程 : 1.0 規定の塩酸 100 ml (液温 40°C) 中
に 5 分間浸漬した。

(iii) 触媒付与工程 : 35 質量%塩酸 150 ml/L と、キャタリスト C (奥
野製薬工業 (株) 製) 40 ml/L 水溶液との混合水溶液 (液温 25°C) 中に 3
分間浸漬した。

(iv) 第 1 活性化工程 : 試験片を、98 質量%硫酸 100 ml/L 水溶液 (液
温 40°C) 中に 3 分間浸漬した。

(v) 第 2 活性化工程 : 試験片を、水酸化ナトリウム 15 g/L 水溶液 (液温 4
0°C) 中に 2 分間浸漬した。

(vi) ニッケルの無電解メッキ工程 : 試験片を、化学ニッケルHR-TA (奥
野製薬工業 (株) 製) 150 ml/L と、化学ニッケルHR-TB (奥野製薬工
業 (株) 製) 150 ml/L の混合水溶液 (液温 40°C) に 5 分間浸漬した。

(vii) 酸活性化工程：試験片を、トップサン（奥野製薬工業（株）製）100 g/L水溶液（液温25℃）に1分間浸漬した。

(viii) 銅の電気メッキ工程：試験片を、下記組成のメッキ浴（液温25℃）に浸漬して、120分間電気メッキを行った。

（メッキ浴の組成）

硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）200 g/L

硫酸（98%）50 g/L

塩素イオン（ Cl^- ）5 ml/L、

トッフルチナ2000MU（奥野製薬工業（株）製）5 ml/L

トッフルチナ2000A（奥野製薬工業（株）製）0.5 ml/L

比較例1～7

表1に示す成分からなる熱可塑性樹脂成形体を用い、実施例1と同様にして、メッキ樹脂成形体を得た。メッキ層の密着性を表1に示す。

表 1

		実 施 例											比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7
(A)	A-1 (吸水率1.8%)	60			60	60	60	60	60	60	60	60							
	A-2 (吸水率1.3%)		60																
	A-3 (吸水率2.0%)			60															
	A-4 (吸水率0.25%)												60	60	60	60			
(B)	B-1 (吸水率0.07%)	40	40	40				40	40	40	40	40	40			100			
	B-2 (吸水率0.01%以下)				40								40				100		
	B-2 (吸水率0.05%)					40								40					
	B-4 (吸水率0.16%)						40									40			100
(C)	C-1						2	2	2										
(D)	D-1							10	10	10	10								
(E)	E-1								2		2								
密着強度 (kPa)		82	55	45	52	45	30	120	130	140	90	100	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可

(A) 及び (B) は合計100質量%、(C) ~ (E) は (A) 及び (B) の合計100質量部に対する質量部表示。

請求の範囲

1. (A) 23℃水中下、24hr後の吸水率(I S O 6 2)が0.6%以上であるマトリックス樹脂10～90質量%と、(B) 23℃水中下、24hr後の吸水率(I S O 6 2)が0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂90～10質量%を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、熱可塑性樹脂成形体が重金属を含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体。

2. (A) 飽和吸水率が0.6%以上であるマトリックス樹脂が、ポリアミド系樹脂、アクリル酸塩系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂から選ばれるものであり、(B) 飽和吸水率が0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれるものである請求項1記載のメッキ樹脂成形体。

3. 熱可塑性樹脂成形体が更に(C) 水100gへの溶解度(25℃)が300g以下の水可溶性物質を含有する請求項1又は2記載のメッキ樹脂成形体。

4. 熱可塑性樹脂成形体が更に(D) 界面活性剤及び/又は凝固剤を含有する請求項1～3のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

5. 界面活性剤が乳化重合に用いる乳化剤を含むものである請求項4記載のメッキ樹脂成形体。

6. 熱可塑性樹脂成形体が更に(E) リン系化合物を含むものである請求項1～5のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

7. 熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度(J I S H 8 6 3 0)の最高値が10kPa以上である請求項1～6のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

8. 自動車部品用途である請求項1～7のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

9. 請求項1～8のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法であり、熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキしてメッキ樹脂成形体を製造する方法であ

り、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程を含み、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造方法。

10. 熱可塑性樹脂成形体を脱脂処理する工程、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程、及びメッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まない請求項9記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

11. 可塑性樹脂成形体を脱脂処理する工程、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程、触媒付与液で処理する工程、及びメッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まない請求項9記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

12. 重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程における酸又は塩基の濃度が4規定未満である請求項9～11のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

13. 重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程が、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基中に浸漬する工程である請求項9～12のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

14. 重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程が、熱可塑性樹脂成形体を、液温度10～80℃の重金属を含まない酸又は塩基中に20～0.5分間浸漬する工程である請求項9～13のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

15. 重金属を含まない酸が、塩酸、リン酸、硫酸及び有機酸から選ばれるものである請求項9～14のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

16. 重金属を含まない塩基が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれるものである請求項9～15のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B15/08, C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B, C23C18/00-18/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-330934 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. No. [0013]; effect of the invention (Family: none)	1, 2, 7-16 3-6
X Y	JP 57-123048 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 July, 1982 (31.07.82), Claims (Family: none)	1, 2, 7-16 3-6
X Y	JP 59-142244 A (Toray Industries, Inc.), 15 August, 1984 (15.08.84), Claims; page 3, lower column (Family: none)	1, 2, 7-16 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2005 (06.05.05)Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-2996 A (DAICEL POLYMER LTD.) , 08 January, 2004 (08.01.04) , Claims; Par. Nos. [0019], [0020] & WO 2003/23087 A & US 2003/59621 A & EP 1426465 A	1-16 3-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B15/08, C23C18/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B, C23C18/00-18/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-330934 A (三菱化学株式会社)、 1995. 12. 19、特許請求の範囲、0013、発明の効果	1、2、 7-16
Y	(ファミリーなし)	3-6
X	JP 57-123048 A (東洋インキ株式会社)、 1982. 07. 31、特許請求の範囲、第2頁左下欄	1、2、 7-16
Y	(ファミリーなし)	3-6
X	JP 59-142244 A (東レ株式会社)、 1984. 08. 15、特許請求の範囲、第3頁下欄	1、2、 7-16
Y	(ファミリーなし)	3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9633

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-2996 A (ダイセルポリマー株式会社)、	1-16
Y	2004.01.08、特許請求の範囲、0019、0020	3-6
	& WO 2003/23087 A	
	& US 2003/59621 A	
	& EP 1426465 A	